



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Nikola Jakupec

Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

HEKSACIJANOMETALATI 8. SKUPINE

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: doc. dr. sc. Vladimir Stilinović

Zagreb, 2019. godina.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

28. svibnja 2019.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

29. kolovoz 2019.

Mentor rada: doc. dr. sc. Vladimir Stilinović

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD	1
§ 2. HEKSACIJANOMETALATI 8. SKUPINE.....	2
2.1. Sinteza	2
2.1.1. Policijanometalatne soli.....	2
2.1.2. Policijanometalatne kiseline.....	3
2.2. Svojstva	4
2.3. Geometrija heksacijanometalata	9
2.4. Heksacijanometalati u sintezi materijala	13
2.4.1. Materijali vezani vodikovom vezom.....	13
2.4.2. Materijali vezani halogenskom vezom	16
2.4.3. Heksacijanometalati u jednomolekulskim magnetima	19
2.5. Primjene heksacijanometalatnih materijala	19
2.5.1. Primjena heksacijanometalatnih materijala u industriji.....	19
2.5.2. Primjena heksacijanometalatnih materijala u medicini.....	21
§ 3. ZAKLJUČAK.....	23
§ 4. LITERATURNI IZVORI.....	XXIV

§ Sažetak

Heksacijanometalati 8. skupine spadaju u skupinu policijanometalata, spojeva koji su bili prvi otkriveni koordinacijski spojevi s najranijim zapisom o njima iz 1710. godine. Danas su njihova svojstva dobro poznata, kao i metode sinteze njihovih soli i kiselina. Policijanometalati, posebice heksacijanometalati, spadaju među najstabilnije komplekse prijelaznih metala. Heksacijanometalati anioni zauzimaju geometriju oktaedra, a u krutoj fazi mogu povezivati preko vrhova, tvoreći koordinacijske polimere. Širu primjenu nalaze u industriji kao materijali koji se koriste za izradu elektroda i baterija dok se u medicini koriste kao lijek za tretiranje trovanja zbog radioaktivnim izotopima i talotoksikoze.

U ovom radu bit će prezentirane metode sinteze soli i kiselina heksacijanometalata osme skupine te njihova svojstva i geometrija. Nakon toga bit će govora o istraživanjima u području kristalnog inženjerstva koja su se bavila proučavanjem metaloorganskih mreža i utjecaju nekovalentnih interakcija na iste, te istraživanjima koja su koristila heksacijanometalate za dizajn jednomolekulskih magneta. Naposljetku, prezentirane će biti šire primjene heksacijanometalata 8. skupine, posebice berlinskog modrila i njegovih analoga u industriji i medicini.

§ 1. UVOD

Policijanometalati su prvi sintetizirani koordinacijski kompleksi, a prvi zapis o njima datira iz 18. stoljeća.¹ Opće su formule $[M(CN)_x]^{y-}$ gdje je M prijelazni metal, a x označava broj cijandnih (CN) aniona koordiniranih na metal. Koordinacijski broj cijandnih liganda ovisi o metalu i njegovom oksidacijskom stanju. Pokazano je da postoje policijanometalati gdje metal poprima koordinaciju 2, 4, 5, 6 i 8 te da u tim kompleksima oni mogu imati oksidacijski broj od $-III$ do $+V$.² Policijanometalati su u otopini anionski kompleksi što ih čini dobrim Lewisovim bazama, a najčešći spojevi koji sadrže policijanometalatne anione su polihidratne soli alkalijskih, nekih zemnoalkalijskih i prijelaznih metala i kiselina.

Berilnsko modrilo (željezov(III) heksacijanoferat(II) trihidrat; $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot 3H_2O$), prvi je sintetizirani policijanometalat (dapače i prvi koordinacijski spoj). Sintetizirao ga je njemački slikar J. Diesbach 1704. godine zagrijavanjem ekskreta životinja s natrijevim karbonatom. 1710. godine objavljen je rad u kojemu je opisan laboratorijski postupak dobivanja berlinskog modrila.¹ Nakon otkrića berlinskog modrila uslijedila je sinteza prvog alkalijskog policijanometalata, kalijevog heksacijanoferata(II); $K_4[Fe(CN)_6]$.³ Od tada su sintetizirani policijanometalati većine prijelaznih metala. Široka dostupnost policijanometalata, zajedno s njihovim različitim mogućnostima vezanja i strukturnim značajkama, čini ih korisnim spojevima. Zbog toga danas nalaze široku primjenu u sintezi materijala te u različitim granama industrije, dok su kalijev heksacijanoferat(II) i (III) zadnjih godina istraživani i u području kristalnog inženjerstva.^{4,5}

Prva policijanometalatna kiselina, heksacijanoželjezova(II) kiselina; $H_4[Fe(CN)_6]$, prvi je puta sintetizirana 1867. godine.⁶ Sinteze ostalih kiselina uslijedile su tek u sljedećem stoljeću.^{7,8} Za razliku od soli, kiseline policijanometalata su zbog svoje nestabilnosti ostale gotovo potpuno neistražene te zbog toga ne nalaze široku primjenu u laboratoriju ili industriji. Interes za proučavanje heksacijanoželjezove(II) kiseline u kristalnom inženjerstvu pojavio se tek nedavno.⁹

§ 2. HEKSACIJANOMETALATI 8. SKUPINE

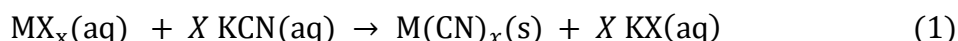
2.1. Sinteza

Svi se policijanometalati sintetiziraju na nekoliko osnovnih načina. Najveća odstupanja od osnovnih metoda pojavljuju se kod metala čiji su spojevi podložni fotokemijskoj oksidaciji (npr. molibden), kod metala koji imaju mnoštvo stabilnih spojeva u različitim oksidacijskim stanjima (npr. mangan) ili u rubnim skupinama prijelaznih metala u što spadaju 4., 5., i 9. skupina.¹⁰

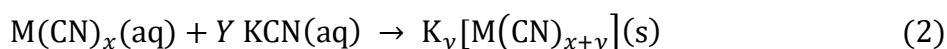
Heksacijanometalati 8. skupine oksidacijskog broja +II ne zahtijevaju modifikacije osnovnih načina.^{6,8}

2.1.1. Policijanometalatne soli

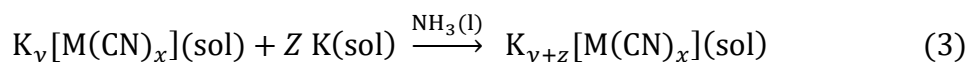
Postoje tri najčešće metode sinteze alkalijskih policijanometala. Najjednostavnija, ujedno i prva otkrivena metoda je reakcija kalijevog cijanida (KCN) sa soli metala (kloridima, sulfatima, nitratima, acetatima ili karbonatima) u dva koraka.¹⁰ U prvom se koraku vodena otopina kalijevog cijanida dokapava u koncentriranu vodenu otopinu soli do taloženja metalnog cijanida.



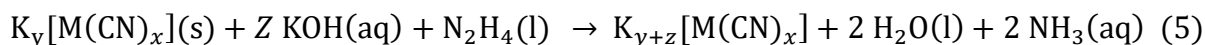
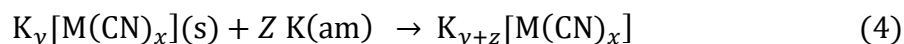
Nakon odvajanja i pročišćavanja produkta, u drugom se koraku cijanid metala dodaje u koncentriranu otopinu kalijevog cijanida iz čega kristalizira kalijeva sol policijanometalata opće formule $\text{K}_y[\text{M}(\text{CN})_x]$.



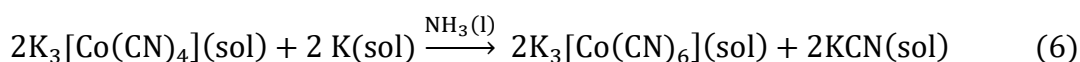
Druga je metoda redukcija viših policijanometalata. To se najčešće postiže reakcijom kalija solvatiranog u tekućem amonijaku s policijanometalatom oksidacijskog broja +III kojeg je potrebno reducirati.



Postoje modifikacije ove metode. Prva modificirana metoda (za dobivanje nekih kompleksnih niklovih cijanida) koristi kalijev ili natrijev amalgam, a druga modifikacija koristi hidrazin s lužinama. Ove su dvije modifikacije prikazane općim jednažbama kemijskih reakcija:



Treća je metoda oksidacija nižih cijanida i policijanometalata. Koristi se za dobivanje spojeva s većim brojem koordiniranih liganada oko metala reakcijom niže koordiniranog kompleksa (npr. tetracijanometalata). To se postiže reakcijom kompleksnog cijanida u nižem oksidacijskom stanju kalijem u tekućem amonijaku, no ova se metoda rijetko koristi jer zahtijeva stabilnost nižeg i višeg koordiniranog kompleksnog cijanida što je rijetkost u policijanometalatima (samo kobalt tvori stabilne tetra- i heksacijanometalate).⁸



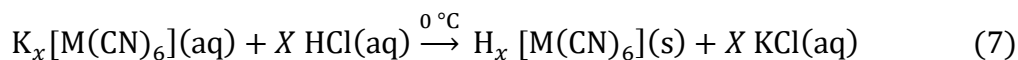
Sve natrijeve i kalijeve soli heksacijanometalata 8. skupine u oksidacijskom stanju +II dobivaju se prvom spomenutom metodom, kao i kalijev heksacijanoferat(III) dok kalijev heksacijanorutenat(III) i kalijev heksacijanoosmata(III) do sad još nisu sintetizirani i karakterizirani u krutom obliku.¹¹

Heksacijanorutenat(III) je izoliran isključivo kao tetrafenilarsonijev heksacijanorutenat(III); $[Ph_4As]_3[Ru(CN)_6]$, dobiven dodavanjem tetrafenilarsonijevog klorida u otopinu $[Ru(CN)_6]^{3-}$ koji je dobiven oksidacijom heksacijanorutenata(II) cerijevim(IV) solima¹² dok je heksacijanoosmat(III) u krutom obliku poznat samo kao tetrafenilfosfonijev heksacijanoosmat(III) heksahidrat, dobiven dodatkom tetrafenilfosfonijevog klorida u otopinu heksacijanoosmata(III) koji je prethodno oksidiran cerijem(IV), dajući produkt formule $(Ph_4P)_3[Os(CN)_6] \cdot 6H_2O$.¹³

2.1.2. Policijanometalatne kiseline

Postoje četiri metode dobivanja policijanometalatnih kiselina.¹⁰ Prva od spomenutih metoda je najstarija i najčešće korištena, tzv. HCl-eterska metoda u kojoj se u ohlađenu vodenu otopinu kalijevog, barijevog ili srebrovog policijanometalata dodaje koncentrirana klorovodična kiselina.⁶ Takva se smjesa ponovo ohladi i odvoji dodatkom dietil-etera što uzrokuje razdvajanje smjese na tri sloja. Iz takve se smjese kiselina, koja je u srednjem sloju, odvoji od ostatka smjese pri čemu kristalizira kruti produkt koji se potom ispire koncentriranom otopinom klorovodične kiseline i dietil-eterom, a može se i prekrystalizirati iz etanola. Nedostatak ove metode je nečistoća dobivenog produkta koji je uvelike prisutan kao eterski solvat, a ne kao slobodna kiselina. Taj se problem rješava uzastopnom prekrystalizacijom iz etanola. HCl-

eterska metoda koristi se za sintezu većine policijanometalata kiselina prijelaznih metala. U slučaju heksacijanometalata 8. skupine, jednadžba reakcije je:



Sve poznate kiseline heksacijanometalata 8. skupine moguće je dobiti ovom metodom.

Druga metoda koja u literaturi nema definirano ime (ili se samo naziva „*H₂SO₄ metoda*“⁽¹¹⁾) je modificirana HCl-eterska metoda. Klorovodična kiselina je zamijenjena sumpornom kiselinom, ostavljajući ostatak postupka sličnim. Takvom se reakcijom dobiju sulfatne soli i policijanometalatne kiseline. Još jedna bitna razlika je u odvajanju sloja etera od ostatka smjese, u ovoj se metodi umjesto ekstrakcije sloj dietil-etera upari na zraku, najčešće preko noći. Ova metoda nije toliko raširena i koristi se za dobivanje labilnijih kiselina policijanometalata i nekih politiocijanometalata, pogotovo onih kiselina koje su u standardnim laboratorijskim uvjetima tekućine.

Treća metoda slična je HCl-eterskoj metodi, ali se u ovom slučaju H⁺ ion adsorbira na smolu kolone za ionsku izmjenu i kroz nju propušta otopina kalijevog policijanometalata.^{10,14} Isparavanjem efluenta dobiju se kristali kiselina policijanometalata. Ova metoda nije previše raširena (koristi se za dobivanje tek nekoliko kiselina, npr. oktacijanomolibdenske(IV) (H₄[Mo(CN)₈]), heksacijanokobaltove(III) kiseline (H₃[Co(CN)₆]) ili pak oktacijanorenijeve(V) kiseline (H₃[Re(CN)₈]) iako daje najčišće produkte od svih spomenutih metoda.

Četvrta metoda koristi se za dobivanje najlabilnijih kiselina, a podrazumijeva upuhivanje plinovitog ili dokapavanje tekućeg cijanovodika na krutu policijanometalatnu sol.¹⁴ Do sada su poznate samo tri kiseline koje se dobivaju isključivo ovom metodom: dicijanosrebrova(I) kiselina; H[Ag(CN)₂], tricijanosrebrova(I) kiselina; H₂[Ag(CN)₃] i tetracijanozlatova(III) kiselina; H[Au(CN)₄].

2.2. Svojstva

Cijanidni ion kao ligand je σ-donor i π-akceptor te spada u pseudohalide. Ako se uzme u obzir njegov negativni naboj i ambidentatna priroda zajedno s donorskim svojstvima, može se zaključiti kako su policijanometalati spojevi jedinstvenih svojstava budući da zbog jakih σ-veza cijano ligand bolje stabilizira viša oksidacijska stanja metala od svojih analoga (CO i NO⁺), a može stabilizirati i inače nepovoljne geometrije (tetraedarsku i oktaedarsku) kompleksa metala nižih oksidacijskih stanja (0 i +I) u spojevima formule [M(CN)₄]⁴⁻ i [M(CN)₆]ⁿ⁻ (n = 5, 6).¹⁵

Stabilizacija spojeva objašnjava se jakim σ -vezom (gdje je cijanidni ligand donor, a metalni ion akceptor) te povratnom π -donacijom metalnog iona na cijano ligand. Komputacijskim analizama cijanidnog iona zaključeno je da je negativni naboj gotovo jednako raspoređen između atoma ugljika i dušika.¹⁶ Zbog toga je dovedena u pitanje preferencija vezanja na koordinacijski centar. Difrakcijom rentgenskih zraka na monokristalu ili polikristalnom uzorku, koja je najčešća metoda za prikupljanje informacija o strukturi policijanometalata, u prošlosti nije bilo moguće odrediti veže li se ugljik ili dušik na metalni centar, ali je tehnikama neutronske difrakcije i infracrvene spektroskopije pokazano kako se cijano ligand gotovo isključivo veže na metalni centar preko atoma ugljika.¹⁷

Policijanometalatne soli i kiseline topljive su samo u polarnim otapalima. Stoga su dva najčešće korištena otapala voda i amonijak, iako se metanol, etanol, tetrahidrofuran i dimetilformamid koriste u nekim istraživanjima.¹⁸ Iako su policijanometalati među najstabilnijim spojevima prijelaznih metala, oni su pri prvim pokušajima analize magnetskih i spektroskopskih svojstava naišli na neslaganje s teorijom kristalnog polja.¹⁵ Jedini heksacijanometalat koji se zapravo slaže s teorijom kristalnog polja je heksacijanoferat(II)¹⁹ koji pokazuje dijamagnetična svojstva zbog velike moći cijepanja d orbitala cijano liganda, budući da se on nalazi na kraju spektroskopskog niza liganada. J. B. Howard²⁰ je prvi objasnio magnetska svojstva heksacijanoferata(III) uz značajno pojednostavljenje modela. Budući da teorija kristalnog polja nije dala zadovoljavajuće rezultate za ostale policijanometalate, Perumareddi i suradnici²¹ su 1963. godine primijenili teoriju ligandnog polja kako bi objasnili magnetska i spektroskopska svojstva ostalih policijanometalata koji su redom visokospinski paramagnetični sustavi. Heksacijanorutenati i heksacijanoosmati imaju vrlo izražena magnetska svojstva pa se koriste u svrhe proučavanja jednomolekulskih magneta.²²

Policijanometalatne soli često su obojane, a boja ovisi o metalu koji čini koordinacijski centar i o njegovom oksidacijskom stanju. Uglavnom su stabilne na zraku i svjetlu, a one koje su topljive boje otopine čak i pri malim koncentracijama. Sve heksacijanometalatne soli 8. skupine izolirane su i dobro su topljive u vodi. Kalijev heksacijanoferat(II) trihidrat i kalijev heksacijanoferat(III) poznati su po svojoj stabilnosti u standardnim laboratorijskim uvjetima. Otapanjem u vodi daju žute otopine, iako su sami različite boje. Kalijev heksacijanoferat(II) je žute boje (zbog čega je nazvan žuta krvna sol), dok je kalijev heksacijanoferat(III) crven (zbog čega je nazvan crvena krvna sol). Natrijev i kalijev heksacijanorutenat(II) su dekahidratne bezbojne krutine,²³ za razliku od blijedo žutog tetrafenilarsenijevog heksacijanorutenata(III)

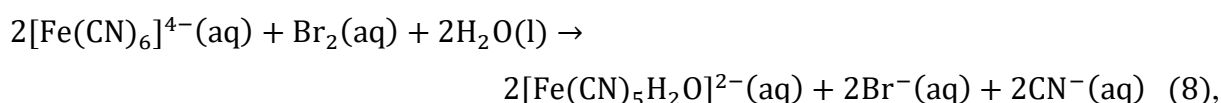
dihidrata koji je spomenut u poglavlju 2.1. Natrijev i kalijev heksacijanoosmat(II) dekahdirat također su bezbojne krutine, dok je tetrafenilfosfonijev heksacijanoosmat(III) heksakidrat opisan kao žuta praškasta krutina.¹³ Sve soli heksacijanometalata 8. skupine stabilne su na zraku. Navedena svojstva su u tablici 1.

Tirler i suradnici²⁴ proveli su istraživanje stabilnosti $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ aniona u otopini pomoću metode XFAS (engl. *X-ray absorption fine structure*) i komputacijskih metoda. Pokazali su da je sam anionski kompleks u razrijeđenoj otopini vrlo labilan i podložan izmjeni cijano liganda vodom kako bi se smanjio ukupni negativni naboj kompleksa dajući primjerice kompleks formule $[\text{Fe}(\text{CN})_4\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ koji je stabilniji od jako negativnog kompleksa $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ zbog gubitka oktaedarskog razmještaja. Ukoliko se pripremi otopina kalijevog heksacijanoferata(II), neki kalijevi ioni ostaju asocirani s anionskim kompleksom kompenzirajući negativni naboj i samim time stabilizirajući kompleks.

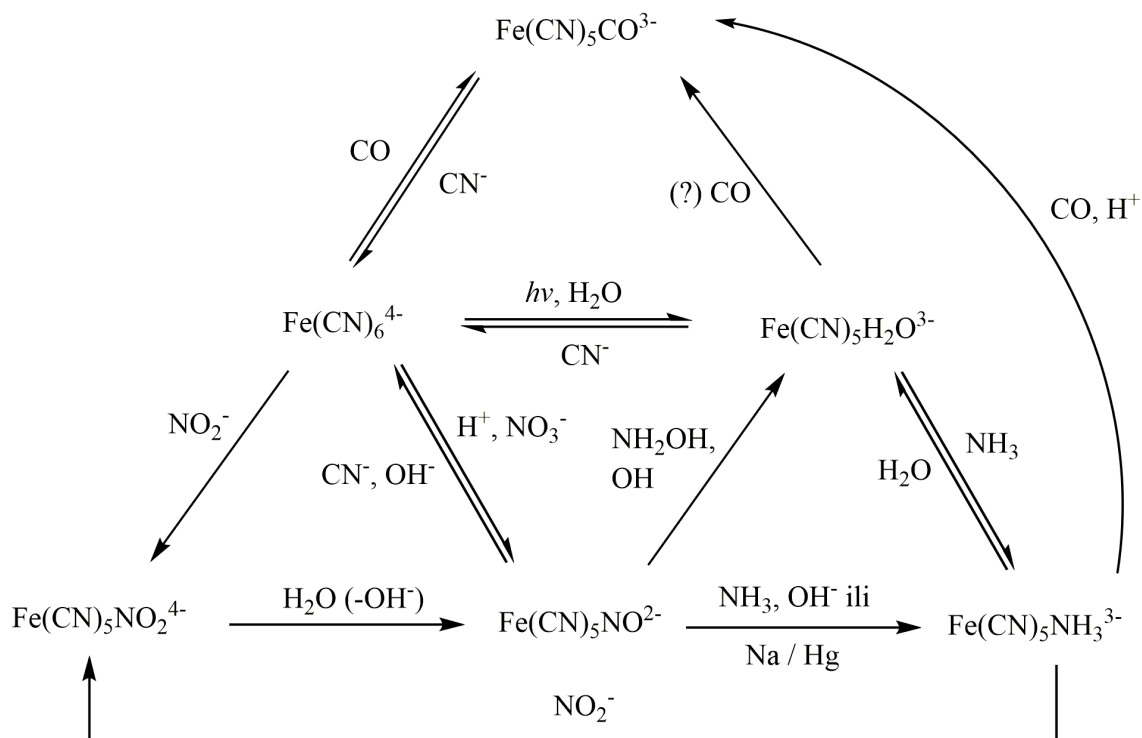
Tablica 1. Prikaz prvih opisanih heksacijanometalatnih soli 8. skupine. Prikazane su one soli koje su okarakterizirane u literaturi.^{8–10, 19, 21}

Element	Sol	Oksidacijsko stanje metala	Boja	Godina sinteze
Fe	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	+II	Žuta	1731.
	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	+III	Crvena	1822.
Ru	$\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	+II	Bezbojan	1854.
	$[\text{PhAs}]_3[\text{Ru}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	+III	Blijedo žuta	2003.
Os	$\text{Na}_4[\text{Os}(\text{CN})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	+II	Bezbojan	1991.
	$[\text{PhP}]_3[\text{Os}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	+III	Žuta	2006.

Zbog stabilnosti kompleksa, većina reakcija u koje stupaju heksacijanometalati(II) 8. skupine uzrokuju zamjenu jedne cijano liganda vodom uz oksidaciju metalnog centra dajući akvapentacijanometalat(III).¹⁰ Takvi se kompleksi dobivaju oksidacijom bromnom vodom, dušičnom kiselinom, kloratima ili kombinacijom permanganata i octene kiseline. Primjer reakcije heksacijanoferata(II) s bromnom vodom:



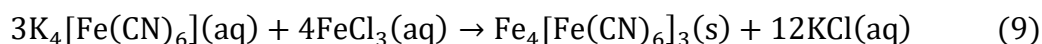
Konstanta ravnoteže za svaku sljedeću supstituciju sljedećeg cijanidnog aniona je manja, što ih čini težima, dok je za supstituciju trećeg cijanidnog aniona reakciju najpovoljnije provoditi u tekućem amonijaku. Osim vode, postoje i drugi monosupstituirajući ligandi kao NO, NO₂, NH₃ i CO i disupstituirajući *o*-fenantrolin i 2,2'-bipiridin. Shema za dobivanje monosupstituiranih pentacijanoferata(III), prikazana je na slici 1.



Slika 1. Shema monosupstituirajućih reakcija heksacijanoferata(II)¹⁰

Ostali elementi 8. skupine reagiraju po istom principu s prikazanim reagensima. Osim supstitucijskih reakcija, heksacijanometalati(II) 8. skupine mogu se podvrgnuti razaranju reakcijom sa srebrovim solima, živinim oksidom ili zlatom uz prisutnost zraka dajući hidrokside (uz oslobađanje plinovitog cijanovodika) ili metalne cijanide.^{26, 27}

Uz reakcije supstitucije cijano liganda i razaranja kompleksa, postoje i reakcije supstitucije kationa heksacijanometalata 8. skupine, dodatkom metalne soli drugačijeg oksidacijskog stanja u različitim omjerima. U slučaju heksacijanoferata, ukoliko je željezov(III) klorid u suvišku u odnosu na kalijev heksacijanoferat(II), produkt reakcije je tzv. „netopljivo berlinsko modriilo“:

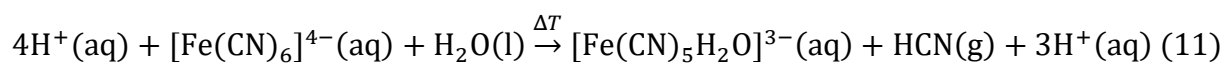


Ako je množinski omjer željezovog(III) klorida i kalijevog heksacijanoferata(II) 1:1, tada je produkt reakcije tzv. „topljivo berlinsko modriilo“:



Ista se reakcija događa u oba slučaja ako se koristi željezov(II) klorid i kalijev heksacijanoferat(III).⁸ Uz željezov(III) klorid, može se koristiti i rutenijev(III) klorid. Produkt te reakcije je kalijev rutenijev heksacijanoferat(II), formule $\text{KRu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Ove reakcije nisu ograničene samo na heksacijanoferate, u literaturi je spomenuta analogna reakcija željezova(III) klorida s kalijevim heksacijanoosmatom(II) koja daje kalijev željezov(III) heksacijanoosmat(II), formule $\text{KFe}[\text{Os}(\text{CN})_6]$. Kalijev rutenijev(III) heksacijanoferat(II) i kalijev željezov(III) heksacijanoosmat(II) pokazuju svojstva slična berlinskom modrilu: netopljivost u vodi i stabilnost na zraku.¹¹

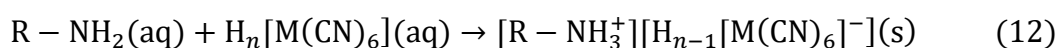
Heksacijanometalatne kiseline, kao i njihove soli, općenito nisu bezbojne, dobro su topljive u vodi i boje otopine, iako nerijetko budu drugačije boje od svojih soli.⁶ Na primjer, kalijev heksacijanoferat(III) crvene je boje, dok je heksacijanoželjezova(III) kiselina u krutom obliku narančasto-smeđa.⁷ Za razliku od svojih soli, policijanometalatne kiseline, posebice one heksacijanometalata 8. skupine, nisu stabilne u standardnim laboratorijskim uvjetima. Općenito se raspadaju reakcijom monosupstituiranja cijano liganda vodom, dajući pentacijanoakvametalatne komplekse, ali su u nešto rijedim slučajevima poznate i reakcije raspada na jednostavnije cijanide. Primjerice, heksacijanoželjezova(II) kiselina nestabilna je na zraku, svjetlu i u otopini raspadajući se na pentacijanoakvaferat(II) i plinoviti cijanovodik.²⁸



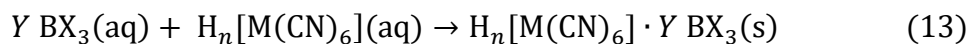
Raspad je ubrzan prilikom izlaganja povećanoj temperaturi. Valja spomenuti kako ovaj raspad nije trenutni, već se događa kroz nekoliko dana, a usporava se stavljanjem kiseline u ohlađenu atmosferu bez svijetla. Isto tako, neke se kiseline mogu nadslojiti dietil-eterom kako bi se raspad još više usporio. U takvim uvjetima kiselina može biti upotrebljiva mjesecima. U literaturi⁸ spomenuta je metoda obnove raspadnute kiseline dodatkom jakih lužina koje potrošenu kiselinu prevode u sol koja se može ponovo prevesti u prvobitnu kiselinu jednom od spomenutih metoda u poglavlju 2.1.2.

Za razliku od već spomenutih soli, vrlo je malo poznato o reakcijama kiseline, a neke još nisu niti okarakterizirane. Za heksacijanoželjezovu(II) kiselinu postoji zapis o pokušaju dodatne protonacije pomoću HF/BF_3 , ali je pokus bio neuspješan.¹⁰ Osim toga, J. H. Slater je u svojoj disertaciji¹⁴ opisao dva tipa reakcija s kiselinama heksacijanometalata 8. skupine:

Dodatak Brønsted-Lowryeve baze u otopinu kiseline:



Drugi tip reakcije je dodatak Lewisove kiseline u otopinu kiseline¹⁴:



Tablica 2. Do sada poznate kiseline heksacijanometalata 8. skupine s pripadanim godinama prve sinteze.^{6, 7, 8}

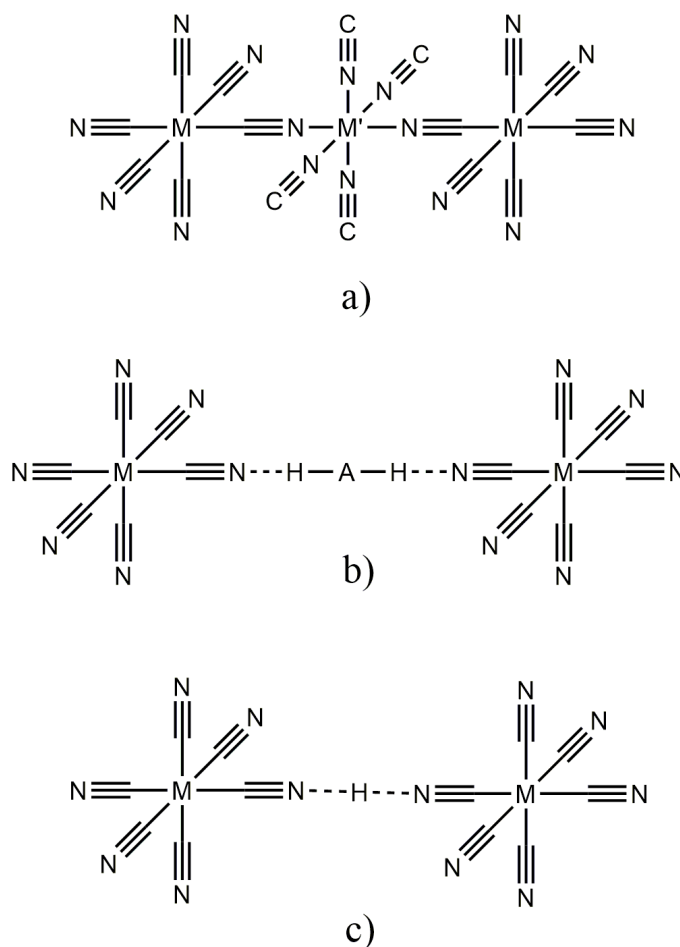
Element	Formula kiseline	Oksidacijsko stanje metala	Godina sinteze
Fe	H ₄ [Fe(CN) ₆]	+II	1928.
	H ₃ [Fe(CN) ₆]	+III	1925.
Ru	H ₄ [Ru(CN) ₆]	+II	1963.
	-	-	-
Os	H ₄ [Os(CN) ₆]	+II	1963.
	-	-	-

Iz navedenih svojstava, može se zaključiti da su veće sličnosti između soli heksacijanometalatih kompleksa koji sadrže različite elemente istog oksidacijskog stanja nego onih koji sadrže iste elemente različitog oksidacijskog stanja. Dok su soli heksacijanometalata(II) stabilne kao krutine i u koncentriranim otopinama, heksacijanometalati(III) osim heksacijanoferata(III), vrlo su nestabilni ako nemaju sterički zahtjevan protuion, a pogotovo u otopinama, što objašnjava činjenicu da heksacijanorutenijeva(III) i heksacijanoosmijeva(III) kiselina još nisu izolirane, budući da takvi anioni zahtijevaju sterički zahtjevan protuion, a sâm proton to nije.

2.3. Geometrija heksacijanometalata

Svi heksacijanometalati 8. skupine imaju geometriju pravilnih oktaedara.¹⁵ Jedna od posebnosti ove skupine kompleksnih spojeva je ambidentatna priroda cijano liganda koja omogućuje vezanje molekulskih jedinki u 1D, 2D i 3D motive koje su međusobno povezane vrhovima oktaedra. Njihovo vezanje može biti direktno preko cijano liganda u obliku M-CN-M'-NC-M, kao što je to u berlinskom modrilu, ili se može premostiti donorom vodikove veze H-A-H koji povezuje cijano ligande vodikovim vezama oblika: M-CN...H-A-H...NC-M. U literaturi su ovakve strukture zvane koordinacijskim polimerima.

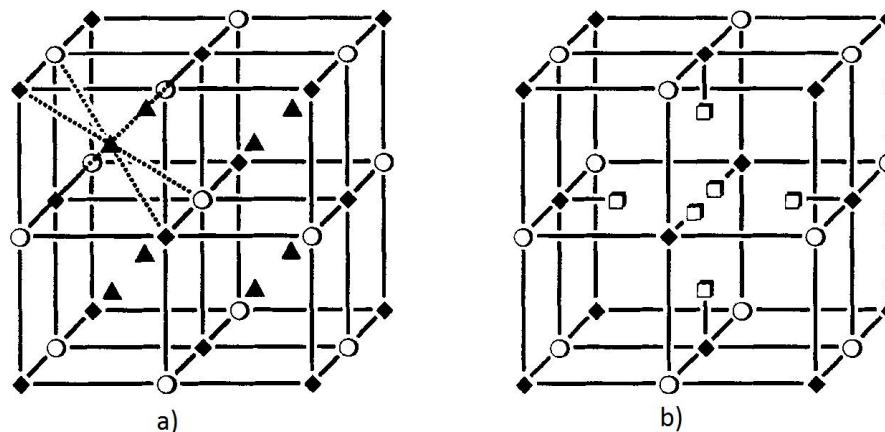
Kalijevi, natrijevi i amonijevi heksacijanometalati ne asociraju kation pa u otopini postoje kao diskretne jedinice. Jedno od svojstava $M-CN-M'$ struktura heksacijanometalata 8. skupine je ta da udaljenost iona metala M i premošćujućeg metala M' varira od 5,0 Å do 5,6 Å što je dovoljno velika udaljenost da se stvore šupljine u polimernoj strukturi. Shodno tome, spojevi slični berlinskom modrilu, oni oblika $M[M'(CN)_6]$, prihvaćaju molekule gosta dijametara od 3,6 Å do 4,6 Å stvarajući klatrate.



Slika 2. a) Struktura nalik berlinskom modrilu formule $M'[M(CN)_6]$; b) struktura heksacijanometalata s premošćujućom molekulom $H-A-H$ formule $(AH_2)[M(CN)_6]$; c) shematski prikaz vodikove veze u heksacijanometalatnim kiselinama formule $H_x[M(CN)_6]$

Osim šupljina u polimernoj strukturi, berlinsko se modriilo odlikuje postojanjem atoma željeza u više oksidacijskih stanja. Trebalo je pedesetak godina analiza berlinskog modrila i njegovih analoga kako bi se otkrio raspored visokospinskih željezovih(III) atoma i niskospinskih željezovih(II) atoma unutar kalijevih kompleksa.^{29, 30} Na temelju tih analiza izgrađena su dva modela: Keggin-Milesov i Ludijev, prikazani na slici 3. 1972. godine³¹ napravljena je prva

strukturna analiza berlinskog modrila tehnikom difrakcije rentgenskih zraka na monokristalu koja je potvrdila Ludijev model strukture.

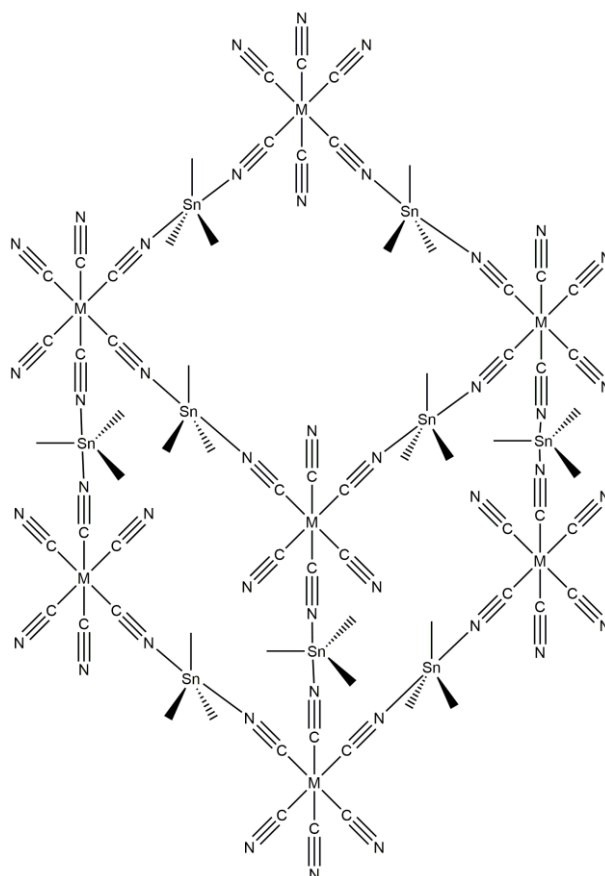


Slika 3. a) Keggin-Milesov model; b) Ludijev model strukture berlinskog modrila; ○ - Fe(II) (C_6 koordinacija), ◆ - Fe(III) (N_6 koordinacija), ▲ - intersticijski Fe(III), □ - koordinirana voda; preuzeto s ref. 15

Osim proučavanja berlinskog modrila, znanstvenici su se kroz 20. stoljeće bavili strukturnom karakterizacijom ostalih heksacijanometalata 8. skupine.^{12, 23, 32-34} Korištene su razne tehnike analize, a najkorištenije su već spomenuta difrakcija rendgenskih zraka na monokristalu (SCXRD), neutronska difrakcija te spektroskopija u infracrvenom području. Prva SCXRD analiza soli heksacijanoferata(II), kalijevig heksacijanoferata(II), napravljena je 1947. godine.³² Dodatne su analize pokazale kako je heksacijanoferatni(II) anion pravilni oktaedar, kao i ostali heksacijanometalati(II) osme skupine. Prvi strukturno okarakterizirani heksacijanoferat(III), kadmijev(II) heksacijanoferat(III); $Cd_3[Fe(CN)_6]$, analiziran je 1942. godine³³, a do danas je u bazi CSD¹¹ registrirano 740 različitih kristalnih struktura koje sadrže heksacijanoferate, 49 kristalnih struktura koje sadrže heksacijanorutenate, a tek 19 struktura sadrži heksacijanoosmate dok je u bazi ICSD³⁴ registrirano 312 kristalnih struktura koje sadrže heksacijanoferate, 23 kristalnih struktura koje sadrže heksacijanorutenate i 9 kristalnih struktura koje sadrže heksacijanoosmate. Za razliku od heksacijanoferata(II), u heksacijanoferatu(III) duljine veza variraju od 1,945 Å do 2,050 Å.²³ Natrijev heksacijanorutenata(II) i natrijev heksacijanoosmata(II), prvi spojevi heksacijanorutenata(II) i heksacijanoosmata(II) strukturno su okarakterizirani 1991. godine.²³ Bendix i suradnici, koji su prvi izolirali tetrafenilarsonijev heksacijanorutenat(III) dihidrat su pokazali u heksacijanorutenatnom(III) anionu dolazi do

variranja veza između 2,023 Å i 2,066 Å. Naime, između tetrafenilarsonijeva kationa i heksacijanorutenata(III) gotovo ne dolazi do interakcija, dok voda ima veći utjecaj u kristalnom pakiraju služeći kako premošćujući ligand između heksacijanorutenatnih(III) aniona.¹² Albores i suradnici, koji su 2006. godine prvi puta izolirali tetrafenilfosfonijev heksacijanoosmat(III) heksahidrat, spominju kako je i ovaj puta riječ o mogućoj deformaciji oktaedra (duljine veza variraju između 2,044 i 2,070 Å). Osim toga, ne postoji spomen o utjevaju vode na kristalno pakiranje heksacijanoosmata(III). Strukturnom karakterizacijom heksacijanometalatnih kiselina 8. skupine metodom infracrvene spektroskopije kiselina bavio se Ginsberg 1965. godine.³⁵

Zanimljivo je spomenuti još jednu klasu spojeva znanu pod imenom super-berlinska modrila (SPB). To su posebne modifikacije berlinskog modrila gdje se kao protuioni koriste organometalni kationi, na primjer $[\text{Cp}_3\text{U}]^+$ (Cp = ciklopentadienil) ili $[\text{R}_3\text{Sn}]^+$ (R = alkilne skupine). Strukture takvih spojeva su 3D mreže s anionskim oktaedrima premoštenim s kationima trigonsko bipiramidalne konformacije, prikazano na slici 4.¹⁵



Slika 4. Idealizirana struktura super-berlinskog modrila sa $[\text{Me}_3\text{Sn}]^+$ kao protuionom

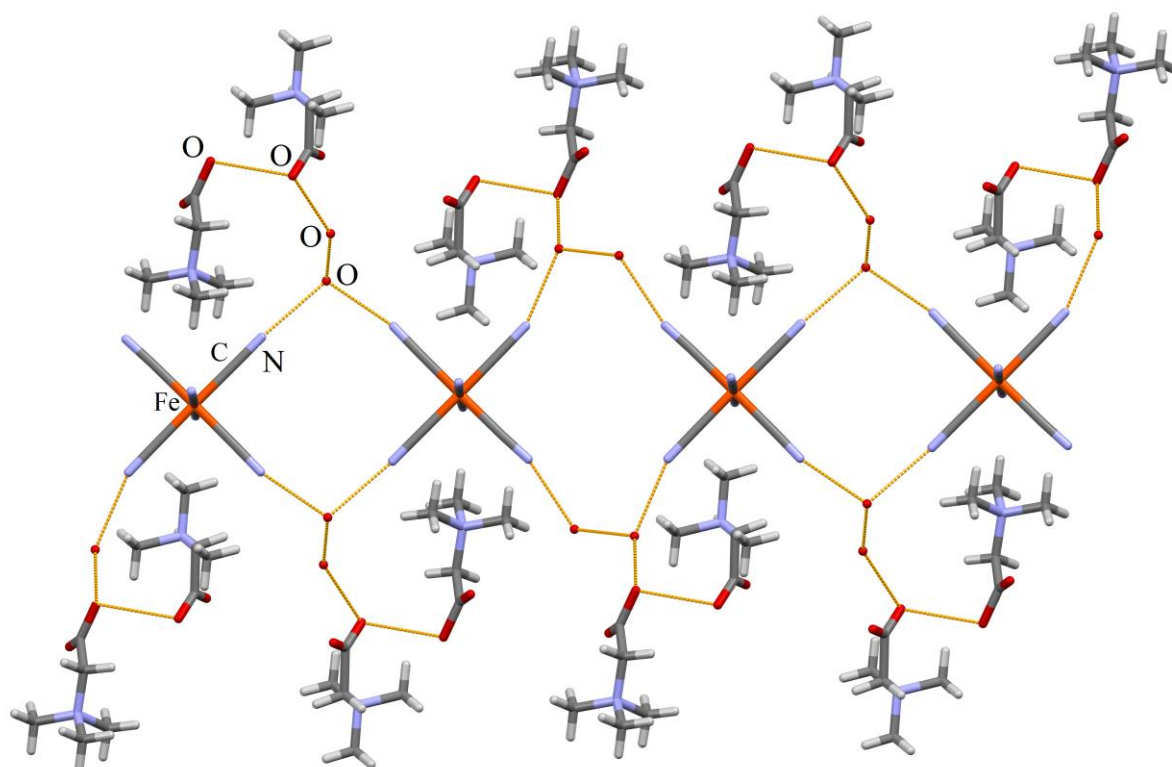
2.4. Heksacijanometalati u sintezi materijala

Zbog svoje stabilnosti i jednostavne sinteze, policijanometalati spadaju među najbolje proučavane spojeve. Velik dio proučavanja svodi se na dizajn metaloorganskih mreža. Osim metaloorganskih mreža, supstituirani policijanometalati koriste se za dizajn raznih supramolekulskih struktura, najčešće diskretnih grozdova. To se ostvaruje kombinacijom soli ili kiselina policijanometalata s tvarima koje mogu zamijeniti protuione početnog policijanometalata.

Od heksacijanometalata 8. skupine, koji su najviše korišteni za dizajn supramolekulskih struktura, heksacijanoferati su najbolje proučavani. Iako postoje radovi koji spominju heksacijanorutenate i heksacijanoosmate,^{22, 36} još su uvijek rijetki zbog cijene i relativne nestabilnosti heksacijanorutenata i heksacijanoosmata.

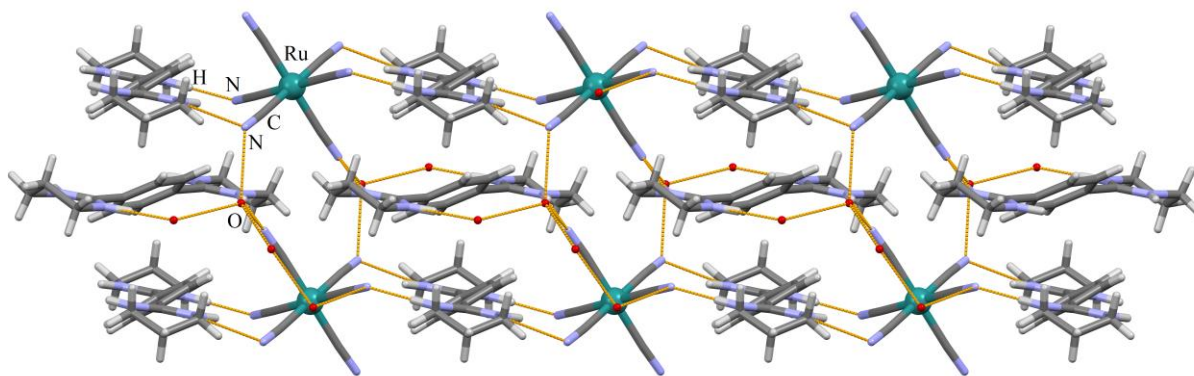
2.4.1. Materijali vezani vodikovom vezom

Vodikova je veza daleko najšire korištena interakcija za dizajniranje supramolekulskih sustava, uključujući i metaloorganske mreže. B. Yan i suradnici 2001. godine³⁷ bavili su se upravo time. Sintetizirali su betainijev heksacijanoferat(III) iz kalijevog heksacijanoferata(III) i betainijevog klorida te ga strukturno okarakterizirali. Struktura dobivenog spoja je trodimenzionalna mreža betainijevih kationa koji je bio donor vodikove veze i heksacijanoferata(III) koji je bio akceptor. Trodimenzionalna struktura sastavljena je od dvodimenzionalnih slojeva heksacijanoferata(III) i protoniranog betaina koji su međusobno povezani betainijevim kationima.



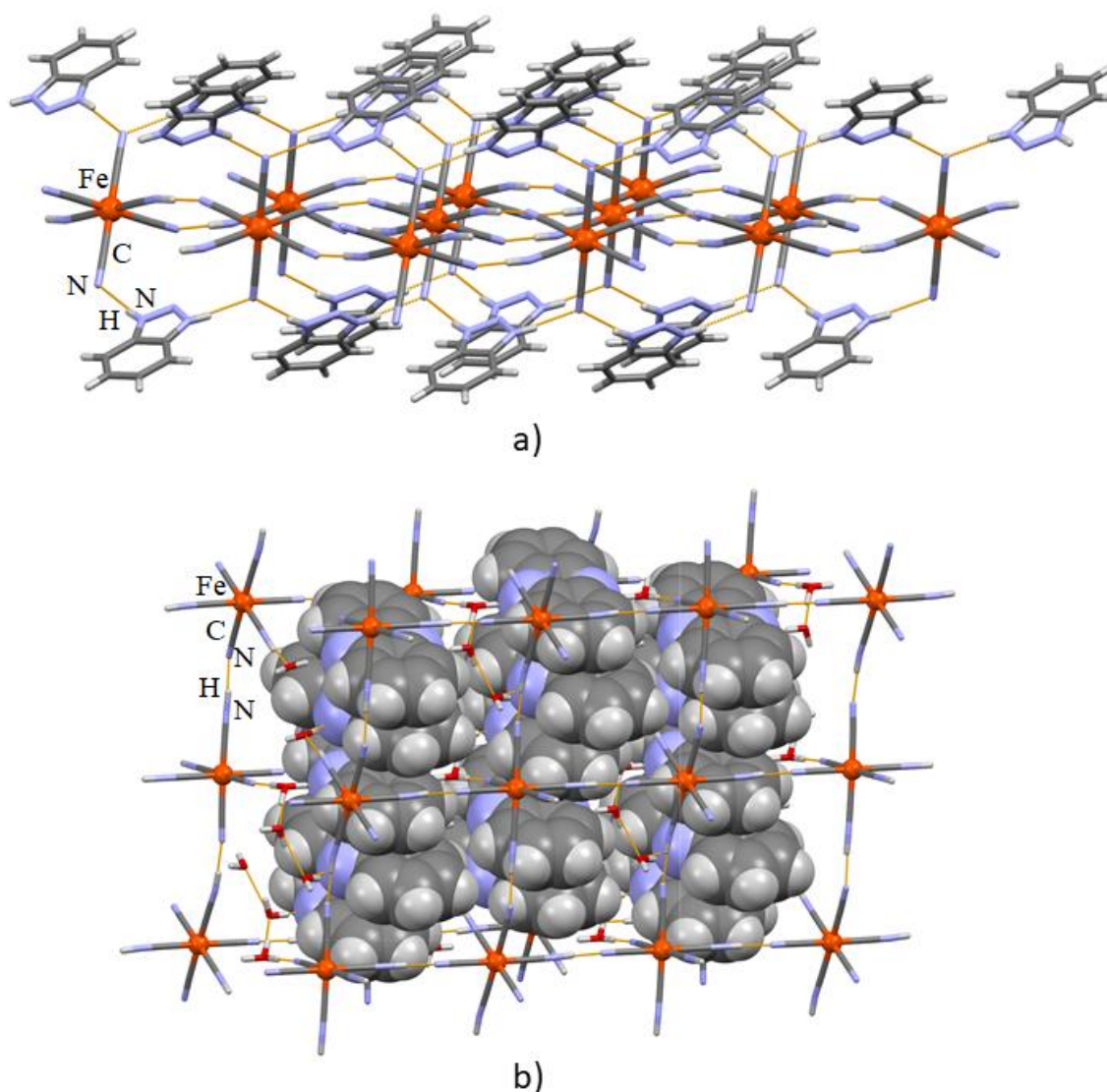
Slika 5. Struktura betainijevog heksacijanoferata(III) tetrahidrata, vodikove veze prikazane su narančastim crticama. Vodikovi atomi na molekulama vode nisu prikazani radi preglednosti.³⁷

2002. godine Ferlay i suradnici³⁶ su proučavali utjecaj bis-aminidnijevih dikationa na mreže heksacijanoferata(II) i heksacijanorutenata(II). U svojem su istraživanju heksacijanometalate koristili kao akceptore vodikove veze tako da su pomiješali heksacijanoferatne i heksacijanorutenatne soli s bis-aminidijevim solima. Zaključili su da takav protonirani kation s heksacijanometalatom stvara 2D metaloorganske mreže gdje su heksacijanometalati premošteni kationima, kao i slojevi mreže koji su povezani vodikovim vezama između bis-aminidnijevih kationa i heksacijanometalata. Uz to, kristali bis-amidinijeva heksacijanoferata(II) i bis-amidinijeva heksacijanorutenata(II) su izostrukturalni.



Slika 6: Slojevita struktura bis-amidinijeva heksacijanorutenata(II) oktahidrata, vodikove veze prikazane su narančastim crticama³⁶

Osim akceptora vodikove veze, heksacijanometalatne kiseline 8. skupine korištene su kao donori vodikove veze. 2017. godine⁹ priređeno je 15 kokristala heksacijanoferatne(II) kiseline s različitim organskim bazama kako bi se ispitao utjecaj veličine, vrijednosti pK_a i stehiometrija baza na metaloorganske mreže. Primjećeno je kako su individualni heksacijanoferatni(II) ioni međusobno premošteni samim protonima, otapalom ili $H_5O_2^+$ (Zundelovim) ionima. Zaključeno je da izravnim povezivanjem djelomično protoniranih heksacijanoferatnih(II) aniona vodikovom vezom mogu nastati lanci, 2D ili 3D supramolekulske strukture, a kompleksnost i dimenzionalnost strukture ovisi o stupnju protoniranosti heksacijanoferata(II), steričkim zahtjevima organske baze te omjeru kiselina:baza. Od 15 analiziranih kristala, 10 je sadržavalo protonirane heksacijanoferatne(II) anione, manji broj struktura sadržavao je lance heksacijanoferata(II) dok je oblik 2D i 3D heksacijanoferatnih(II) mreža bio više zastupljen.



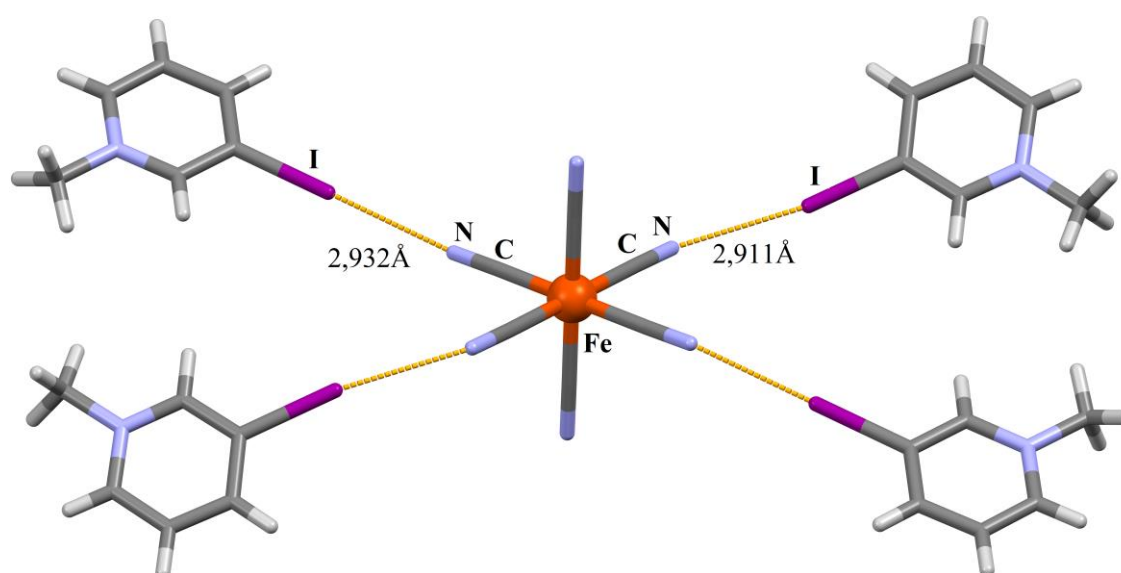
Slika 7. a) Primjer strukture u kojoj se $\text{H}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$ anioni povezuju u 2D mreže: struktura benzotriazolijevog heksacijanoferata(II), b) Primjer strukture u kojoj se $\text{H}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$ anioni povezuju u 3D mreže: struktura fenazinijevog heksacijanoferata(II), vodikove veze prikazane su narančastim crticama.⁹

2.4.2. Materijali vezani halogenskom vezom

Uz vodikovu, halogenska veza postaje sve češća nevezna interakcija za dizajn materijala u kristalnom inženjerstvu. Halogenska veza je nekovalentna interakcija između halogenog atoma, koji mora imati parcijalni pozitivni naboj koji interagira s elektronegativnim atomom, akceptorom (najčešće atom dušika ili kisika).³⁸ Pokazano je kako energija halogenske i

vodikove veze može biti približno jednake vrijednosti, a u nekim slučajevima energija halogenske veze je veća od vodikove.³⁹

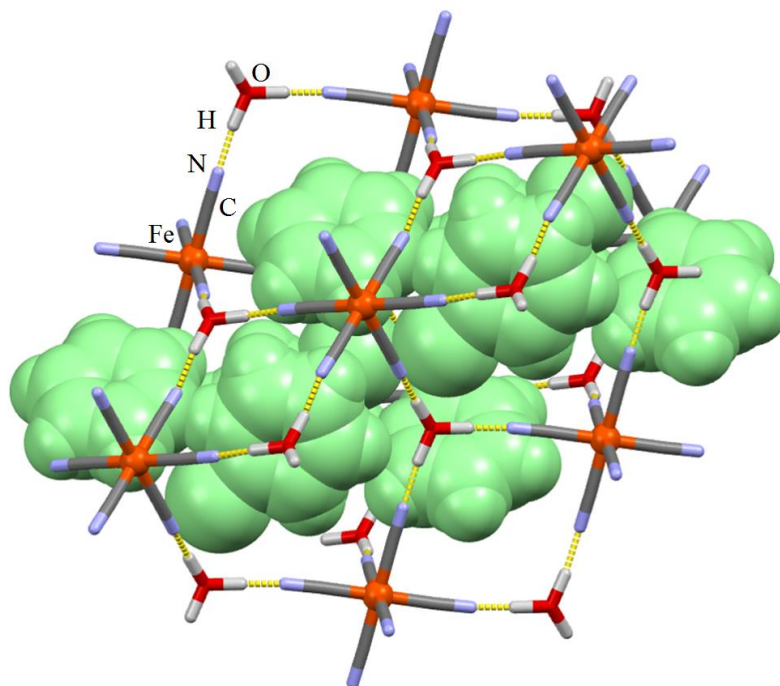
Kao i u slučaju vodikove veze, najviše je istraživanja provedeno s heksacijanoferatima,^{5, 40} dok su heksacijanorutenati i heksacijanoosmati još uvijek neistraženi. U slučaju soli, L. Brammer i suradnici⁵ sintetizirali su komplekse nekoliko policijanometalata, uključujući kalijev heksacijanoferat(II), kalijev heksacijanokromat(III), i kalijev heksacijanokobaltat(III) s metiliranim halogenpiridinima. To je bilo prvo sustavno proučavanje cijano liganda kao akceptora halogenske veze, gdje je mijenjan metal u centru kompleksa kako bi se proučio utjecaj metala na akceptorska svojstva cijano liganda. Prvi je puta pokazano kako cijano ligand može biti akceptor halogenske veze, a metal smanjuje akceptorska svojstva liganda čim je veća njegova atomska masa. Metali 8. skupine, zbog svoje relativno male atomske mase u usporedbi s metalima d-bloka, ne utječu previše na akceptorska svojstva cijano liganda.



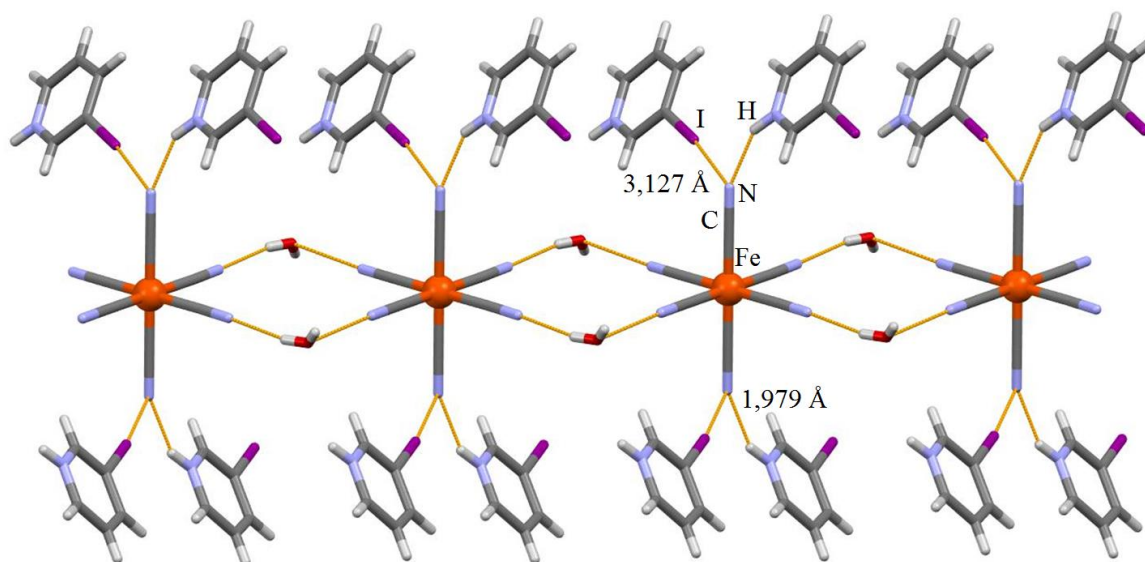
Slika 8. Struktura 3-jodmetilpiridinijevog heksacijanoferata(II), halogenske veze su prikazane narančastim crticama⁵

Osim soli policijanometalata, heksacijanoželjezova(II) kiselina je nedavno⁴⁰ korištena u istraživanju utjecaja halogenske veze na supramolekulsku strukturu heksacijanoferata kokristalizacijom sa halogenpiridinima. Pokazano je kako jačina donora halogenske veze i njegov položaj u piridinskom prstenu imaju velik utjecaj na dimenzionalnost i kompleksnost supramolekulske strukture. Čim je halogeni element bolji donor to je rezultatna stuktura jednostavnija – kationi koji sadrže klor tvore trodimenzionalne i dvodimenzionalne strukture

vezane vodikovim vezama, dok kationi koji sadrže jod tvore isključivo dvodimenzionalne strukture vezane vodikovim i halogenskim vezama.



a)



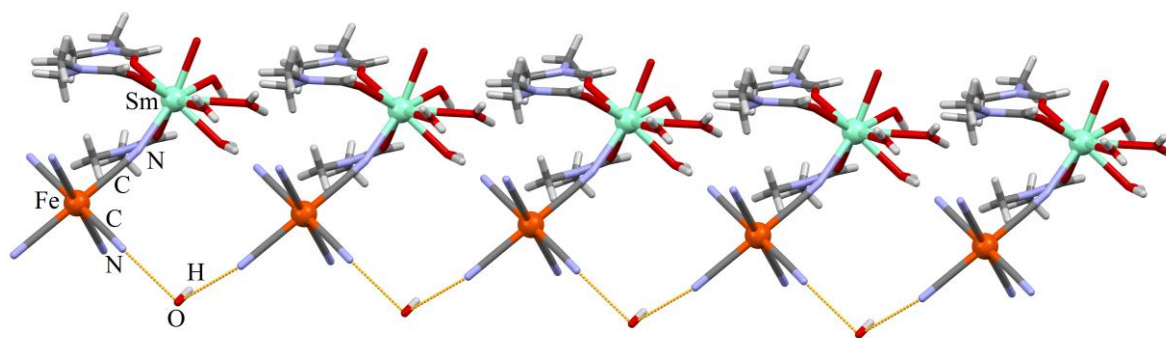
b)

Slika 9. a) Primjer trodimenzionalne strukture vezane vodikovom vezom: struktura 2-klorpiridinijevog heksacijanoferata(II), 2-klorpiridin prikazan je kalotnim modelom; b) Primjer dvodimenzionalne strukture vezane vodikovom i halogenskom vezom: struktura 3-jodpiridinijevog heksacijanoferata(II).⁴⁰

2.4.3. Heksacijanometalati u jednomolekulskim magnetima

Jednomolekulski magneti (engl. *Single molecule magnet*, SMM) su paramagnetske molekule koje zadržavaju svoja magnetska svojstva izvan vanjskog magnetskog polja.²² Prvi jednomolekulski magneti sintetizirani su 90-ih godina prošlog stoljeća,⁴¹ a postoje naznake kako bi se mogli koristiti za pohranu podataka i kvantna računala.⁴² Jednomolekulski magneti mogu tvoriti 1D, 2D, 3D strukture ili diskretne grozdove, a oni koji sadrže policijanometalate ih koriste kao premošćujuće ligande tvoreći heterometalne polinuklearne komplekse.²²

U sintezi d-f kompleksa, koji su najšire proučavani jednomolekulski magneti, najčešće se koristi heksacijanoferat(III) u kombinaciji sa kompleksima lantana(III), cerija(III), neodimija(III), samarija(III), gadolinija(III), erbija(III) i iterbija(III).⁴³ Prvi sintetizirani jednomolekulski magnet koji je sadržavao heksacijanoferat(III) sintetiziran je 1998. godine.⁴⁴



Slika 10. Struktura tetrakis(*N,N'*-dimetilformamido)samarijevog(III) heksacijanoferata(III) monohidrata, vodikove veze prikazane su narančastim crticama.⁴⁴

2.5. Primjene heksacijanometalatih materijala

Budući da su heksacijanometalati prvi poznati koordinacijski kompleksi, osim laboratorijskih istraživanja danas nalaze široku primjenu u industriji i medicini. Od heksacijanometalata 8 skupine, zbog svoje pristupačnosti i povoljnih svojstava, najveću primjenu nalaze željezovi kompleksni cijanidi kao berlinsko modriilo, kalijev heksacijanoferat(II), Everittova sol ($\text{K}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) i drugi.¹⁵

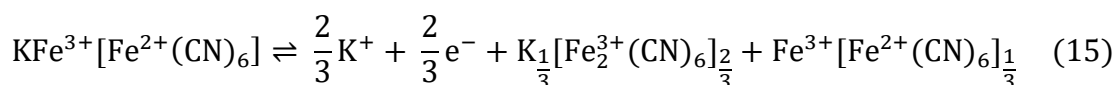
2.5.1. Primjena heksacijanometalatih materijala u industriji

Berlinsko modriilo jedan je od najstarijih poznatih kompleksa koji sadrže metal u dva različita oksidacijska stanja (engl. *mixed-valence complexes*). Zbog tih različitih stanja postoje različiti fenomeni koji se mogu proučavati raznim elektrokemijskim i spektrokemijskim tehnikama. Prvo istraživanje koje se bavilo ispitivanjem elektrokemijskih svojstava berlinskog modrila

napravio je Neff 1978. godine⁴⁵ u kojemu je proučavao ponašanje tankih filmova berlinskog modrila na platinskoj foliji. Sljedećih su godina provedena istraživanja¹⁵ koja su se bavila proučavanjem elektroda čije su vodljive ili poluvodljive komponente presvučene filmom berlinskog modrila te je zaključeno kako takve elektrode uključuju transport iona i elektrona, što ih čini sličnima redoks-polimernim elektrodama i interkalacijskim oksidima i sulfidima prijelaznih metala.

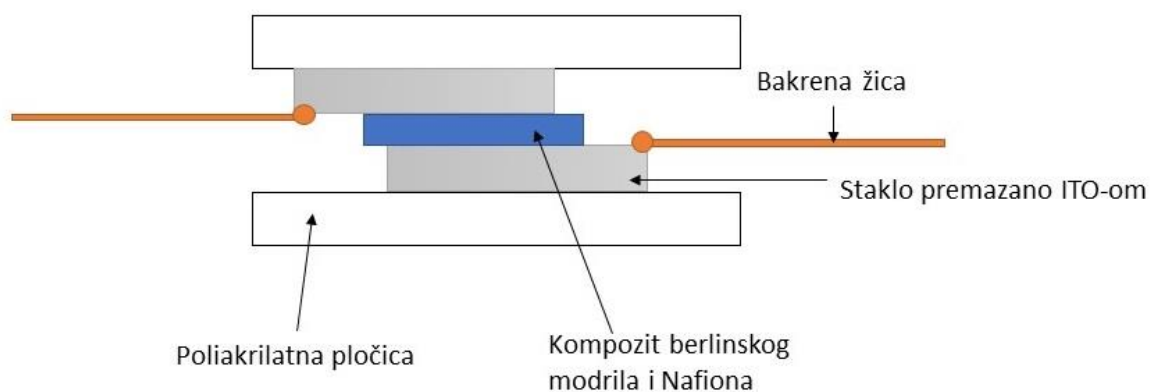
Jedna od glavnih prepreka u ovom području bilo je određivanje točnog sastava berlinskog modrila na elektrodi, budući da u početku nije bio poznat udio iona kalija, tj. nije bilo poznato koji je oblik spoja dominantan, „topljivo“ ($\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) ili „netopljivo“ berlinsko modrilo ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$). Taj su problem pokušali riješiti brojni istraživači, a zaključak je donesen 1990. kada su Hamnett i suradnici⁴⁶ potvrdili prijašnje analize i pokazali da je udio iona kalija manji od očekivanog za „topljivo“ berlinsko modrilo. Zbog ovakvog neobičnog oblika berlinskog modrila napravljena su mnoga istraživanja koja su promatrala mehanizme ionske izmjene i vodljivosti u tankim filmovima berlinskog modrila. Zaključeno je kako se u filmovima berlinskog modrila koji su uronjeni u otopinu kalijevih iona pojavljuje reverzibilna oksidoredukcijska reakcija u kojoj se bezbojna Everittova sol ($\text{K}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) oksidira u kalijev heksacijanoferat(II) ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$).¹⁵ Ovo je svojstvo omogućilo dizajn elektroda modificiranih berlinskim modrilom i njegovim analogima koje se danas koriste u raznim analitičkim tehnikama,⁴⁷ a tanki filmovi berlinskog modrila koriste se i kao ion selektivne elektrode za kalij.⁴⁸ Osim berlinskog modrila, sve je više elektroda koje su modificirane drugim heksacijanoferatima, jedan od kojih je kalijev rutenijev(III) heksacijanoferat(II) ($\text{KRu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$),⁴⁹ a bilo je istraživanja i sa elektrodama modificiranim rutenijevim(III) heksacijarutenatima(II) ($\text{Ru}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]_3$).⁵⁰

Još jedna primjena heksacijanometalatih materijala je u obliku baterija.¹⁵ Reverzibilnost reakcija, višestruko veća gustoća energije od otopine elektrolita ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) i stabilnost u kiselinama samo su neke od prednosti filmova berlinskog modrila. Dizajn baterije zasniva se na principu redukcije „topljivog“ berlinskog modrila ($\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) u Everittovu sol ($\text{K}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) i oksidaciju u berlinsko zelenilo ($\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{1/3}$).



Razvitkom baterija s berlinskim modrilom počeo se koristiti Nafion (Nf, perfluorirana kationska membrana) kako bi se dizajnirale krute elektrokemijske ćelije, a dizajn je poboljšan

dodatkom sloja indijevog kositrovog oksida (ITO), konstrukcija takve ćelije vidljiva je na slici 11. Dodavanjem ITO sloja poboljšana je izdržljivost ćelije i vizualna detekcija promjene boje elektrode prilikom punjenja.⁵¹ Napravljene su dodatne modifikacije koje uključuju trosloj PB-Nf-PB (PB = berlinsko modrilo) u paraleli ili seriji, a takve su ćelije stabilne i nakon 100 ciklusa punjenja i pražnjenja.¹⁵



Slika 11. Shematski prikaz PB-Nf-ITO krute ćelije (PB = berlinsko modrilo, Nf = Nafion, ITO = indijev kositrov oksid)

2.5.2. Primjena heksacijanometalatih materijala u medicini

Jedna od glavnih primjena ionsko-izmenjivačkih svojstava berlinskog modrila i njegovih analoga je u čišćenju okoliša kontaminiranog radioizotopom cezija ^{137}Cs koji se proizvodi u nuklearnim fisionim reaktorima kao nusprodukt. Glavno istraživanje u tom području napravili su G. B. Barton i suradnici 1958. godine.⁵² Korištenje berlinskog modrila i njegovih analoga za tretiranje životinja i ljudi koji su bili izloženi ^{137}Cs prvi je puta testirano 1966. godine.⁵³ Uz zaustavljanje apsorpcije radioaktivnog cezija u tijelu, oralno konzumiranje berlinskog modrila i njegovih analoga pomaže u zaustavljanju reapsorpcije prethodno apsorbiranog radioaktivnog cezija u probavnom traktu. Jedna od najvećih prepreka u standardizaciji berlinskog modrila i njegovih analoga kao lijeka za bolesti uzrokovane izlaganju radioizotopima bila je moguća toksičnost policijanometalata. Prva istraživanja koja su se bavila time napravljena su na štakorima 1963. godine⁵⁴, a uskoro su krenula i ispitivanja na ljudima.⁵⁵ Pokazano je⁵⁶ kako je $\text{NH}_4\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ siguran aditiv za hranu te u govedi nema nikakve posljedice nakon uzimanja velikih doza. Slično tome, zaključeno je kako uzimanje velikih doza berlinskog modrila ne uzrokuje nikakve posljedice kod ljudi i ne utječe na razinu kalijevih iona

u organizmu. Shodno tome, $K_4[Fe(CN)_6]$ i $K_2Fe[Fe(CN)_6]$ mogu se koristiti za ekstrakciju kadmija iz vina.⁵⁷

Još jedna medicinska primjena berlinskog modrila i njegovih analoga je tretiranje pacijenata koji su otrovani talijem (talotoksikoza).¹⁵ Provedeno je nekoliko istraživanja na tom području, a danas se berlinsko modrilo smatra najboljim lijekom za tretiranje talotoksikoze zbog toga što ono utječe na način kako se talij apsorbira u tijelo i pomaže u njegovoj ekskreciji iz organizma. Od 1971. godine⁵⁸ berlinsko je modrilo službeno priznato kao lijek protiv talotoksikoze.

§ 3. ZAKLJUČAK

U ovom su radu heksacijanometalati 8. skupine prikazani kao reprezentativni spojevi za proučavanje polacijanometalata zbog jednostavnih načina sinteze, povoljnih svojstava i očekivane geometrije bez prevelikih odstupanja od teorijskih očekivanja. Danas nalaze široku primjenu u laboratorijskim istraživanjima jednomolekulskih magneta i u kristalnom inženjerstvu za dizajn materijala vezanih vodikovom i halogenskom vezom. Berlinsko modrilo i njegovi analozi u industriji nalaze primjenu kao materijali za dizajn novih i modifikaciju već poznatih elektroda te se primjenjuju u medicini kao lijekovi za bolesti uzrokovane radioizotopima te za liječenje talotoksikoze.

Usprkos tome što za neke od njih znamo duže od 300 godina, samo su neki heksacijanometalati 8. skupine dobro poznati. Još uvijek postoje neispitana svojstva (kao pK vrijednosti poznatih kiselina osim heksacijanoželjezove(II)) koja bi mogla pobliže objasniti prirodu heksacijanometalatnih kiselina i onih heksacijanometalata koji sadrže metal 2. i 3. prijelazne serije. Uz to, postoje i spojevi koji još nisu izolirani (heksacijanorutenijeva(III) kiselina i heksacijanoosmijeva(III) kiselina). Njihova bi sinteza i karakterizacija mogla pružiti nove mogućnosti dizajna materijala u kristalnom inženjerstvu.

§ 4. LITERATURNI IZVORI

1. J. L. Frisch, *Miscnea Berol. Soc. Sci.*, **1** (1710) 377–378.
2. W. P. Griffith, *Q. Rev. Chem. Soc.* **16** (1962) 188–207.
3. G. E. Stahl, *Experimentia, Observationes, Animadversiones CCC numero chymicae et physicae*, Ambrosius Haude, Berlin, 1731, str. 280–283.
4. B. Yan, H. D. Wang, Z. D. Chen, *J. Mol. Struct.*, **569** (2001) 65–70.
5. J. E. Ormond-Prout, P. Smart, L. Brammer, **12** (2012) 205–216.
6. W. Biltz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **170** (1928) 161.
7. W. M. Cumming, D. G. Brown, *J. Soc. Chem. Ind. Trans.*, **44** (1925) 110.
8. D. Jones, *Some studies in transition metal organic chemistry*, Doktorski rad, Imperial College, London, 1963.
9. I. Cvrtila, V. Stilinović, *Cryst. Growth Des.*, **17** (2017) 6793–6800.
10. B. M. Chadwick, A. G. Sharpe, *Transition Metal Cyanides and Their Complexes*, Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, London, 1966, str. 83–176.
11. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst. B*, **72** (2016) 171–179.
12. J. Bendix, P. Steenberg, I. Sotofte, *Inorg. Chem.*, **42** (2013) 4510–4512.
13. P. Albores, L. D. Slep, L. M. Baraldo, R. Baggio, M. T. Garland, E. Rentschler, *Inorg. Chem.*, **45** (2006) 2361–2363.
14. J. H. Slater, *Studies on cyanide, amidine and related complexes*, Magistarski rad, Durham University, Durham, 1966.
15. K. R. Dunbar, R. A. Heintz, *Prog. Inorg. Chem.*, **45** (1997) 283–391.
16. R. Boncarsi, C. Petronglo, E. Scrocco, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.*, **48** (1968) 1500.
17. A. M. Golub, H. K. H. Köhler, V. V. Skopenko, *Chemistry of Pseudo-halides*, Monograph 21, Elsevire, New York, 1986, str. 77–186.
18. A. G. Sharpe, *Comprehensive Coordination Chemistry*, G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, New York, 1987, str 7–14.
19. F. E. Mabbs, D. J. Machin, *Magnetism and Transitional Metal Complexes*, Chapman and Hall, London, 1973, str. 2–23.
20. J. B. Howard, *J. Chem. Phys.*, **3** (1935.) 813.
21. J. R. Perumareddi, A. D. Liehr, A. W. Adamson, *Phys. Inorg. Chem.*, **85** (1963) 249–259.

22. K. S. Pedersen, J. Dreiser, Joscha Nehrkorn, M. Gysler, M. Schau-Magnussen, A. Schnegg, J. Holldack, R. Bittl, S. Pilligkos, H. Weihe, P. Tregenna-Piggott, O. Waldmann, J. Bendix, *Chem. Commun.*, **47** (2011) 6918–6920.
23. L. A. Gentil, A. Navaza, J. A. Olabe, G. E. Rigotti, *Inorg. Chim. Acta*, **179** (1991) 89–96.
24. A. O. Tirler, I. Persson, T. S. Hofer, B. M. Rode, *Inorg. Chem.*, **54** (2015) 5873–5887.
25. C. Claus, *Beiträge zur Chemie der Platinmetalle*, Fest-Schrift Universität Kasan, Dorpat, 1854, str. 337–360.
26. E. Beutel, A. Kutzlnigg, *Monatsh. Chem.*, **51** (1929) 369.
27. H. E. Williams, *Cyanogen Compounds 2nd ed.*, Arnold, London, 1948.
28. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija II. dio*, Školska knjiga, Zagreb, 1995, str. 1033–1036.
29. A. Ito, M. Suenaga, K. Ono, *J. Chem. Phys.*, **48** (1968) 3597.
30. K. Maer Jr., M. L. Beasley, R. L. Collins, W. O. Milligan, *J. Am. Chem. Soc.*, **90** (1968) 3201.
31. J. H. Buser, A. Ludi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1** (1972) 1299.
32. V. A. Pospelov, G. S. Zhdanov, *Zh. Fiz. Khim.*, **21** (1947) 405–406.
33. R. Kiriyaama, H. Kiriyaama, T. Wada, N. Niizeki, H. Hirabayashi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **19** (1964) 540–549.
34. R. Allman, R. Hinek, *Acta Cryst. A*, **63** (2007) 412–417.
35. A. P. Ginsberg, E. Koubek, *Inorg. Chem.*, **4** (1965) 1186–1194.
36. S. Ferlay, V. Bulach, O. Felix, M. W. Hosseini, J. Planeix, N. Kyritsakas, *CrystEngComm*, **4** (2002) 447–453.
37. B. Yan, H. D. Wang, Z. D. Chen, *J. Mol. Struct.*, **569** (2001) 65–70.
38. P. Politzer, J. S. Murray, *Chem. Phys. Chem.*, **14** (2013) 278–294.
39. V. Stilinović, G. Horvat, T. Hrenar, V. Nemec, D. Cinčić, *Chem. Eur. J.*, **23** (2017) 5244–5257.
40. N. Jakupec, V. Stilinović, *Halogen Bonding in Halogenopyridinium Hexacyanoferrates*, The Twenty-Sixth Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting, Poreč, 2018, Book of Abstracts str. 28.
41. A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. I. Barra, L. C. Brunel, M. Guilot, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 5873.
42. M. N. Leuenberger, D. Loss, *Nature*, **410** (2001) 789–793.

43. S. Tanase, J. Reedijk, *Coord. Chem. Rev.*, **250** (2006) 2501–2510.
44. H. Z. Kou, G. M. Yang, D. Z. Liao, P. Cheng, Z. H. Jiang, S. P. Yan, X. Y. Huang, G. L. Wang, *J. Chem. Crystallogr.*, **28** (1998) 303.
45. V. D. Neff, *J. Electrochem. Soc.*, **125** (1978) 886.
46. P. A. Christensen, A. Hamnett, S.J. Higgins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2233** (1990)
47. M. R. Deakin, H. Byrd, *Anal. Chem.*, **61** (1989) 290.
48. V. Krishnan, A. L. Xidis, V. D. Neff, *Anal. Chim. Acta*, **239** (1990) 7.
49. K. P. Rajan, V. D. Neff, *J. Phys. Chem.*, **86** (1982) 4361.
50. J. A. Cox, P. J. Kulesza, *Anal. Chem.*, **56** (1984) 1021.
51. K. Honda, J. Ochiai, H. Hayashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **168** (1986)
52. G. B. Barton, J. L. Hepworth, E. D. McClanhan Jr., R. L. Moore, H. H. Van Tuyl, *Ind. Eng. Chem.*, **50** (1958) 212.
53. K. Madshus, A. Strömme, F. Bohne, V. Nigrovic, *Int. J. Rad. Biol.*, **10** (1966) 519.
54. V. Nigrovic, *Int. J. Rad. Biol.*, **7** (1963) 307.
55. T. A. Iinuma, M. Izawa, K. Watari, Y. Enomoto, N. Matsusaka, J. Inaba, T. Kasuga, T. Nagai, *Health Physics*, **20** (1971) 11.
56. K. Madhus, A. Strömme, *Z. Naturforsch.*, **23b** (1968) 391.
57. D. Wencker, B. Spiess, P. Laugel, C. Lapp, *Food Additives Contaminants*, **6** (1989) 351.
58. D. F. Thompson, *Clin. Toxicol.*, **18** (1981) 979.